

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 42 39 021 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 01 B 3/50**  
B 01 D 5/00  
C 01 C 1/12

②① Aktenzeichen: P 42 39 021.4  
②② Anmeldetag: 19. 11. 92  
④③ Offenlegungstag: 26. 5. 94

⑦① Anmelder:  
Linde-KCA-Dresden GmbH, 01067 Dresden, DE

⑦② Erfinder:  
Moebus, Wilhelm, O-8027 Dresden, DE; Balbig,  
Dieter, O-8046 Dresden, DE

⑤④ Verfahren zur Abtrennung gasförmiger Komponenten aus wasserstoffhaltigen Synthesepurgegasen

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung bzw. Rückgewinnung von gasförmigen Komponenten aus wasserstoffhaltigen Synthesepurgegasen, die den nachfolgenden Werkstoffrückgewinnungsprozeß stören. Erfindungsgemäß wird sowohl die Rückgewinnung des Wertstoffes in einer ersten Verfahrensstufe als auch die Abtrennung der störenden Komponente in einer zweiten Verfahrensstufe mittels Partialkondensation durchgeführt. Beide Verfahrensstufen werden dabei über einen gemeinsamen Wärmeübertrager thermodynamisch gekoppelt und die Überschußkälte der ersten Stufe für die der zweiten Stufe verwendet.

DE 42 39 021 A 1

DE 42 39 021 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNESDRUCKEREI 03. 94 408 021/101

7/39

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Abtrennung gasförmiger Komponenten aus wasserstoffhaltigen Synthesepurgegasen, daß heißt, ein Verfahren zur Abtrennung der den Wertstoffrückgewinnungsprozeß aus wasserstoffhaltigen Synthesepurgegasen störenden Komponenten, sowie deren Rückgewinnung, insbesondere des Ammoniaks aus dem Purgegas der Ammoniak-synthese.

Störende Komponenten, wie Ammoniak, sind die Bestandteile aus Purgegas, die bei der an sich bekannten Wasserstoffrückgewinnung durch Partialkondensation im Wärmeübertrager in den festen Aggregatzustand übergehen.

Die Abtrennung der störenden Komponenten erfolgt bekanntermaßen durch Waschen mit einem Waschmittel. Bei den Purgegasen der Ammoniaksynthese wird dafür Wasser eingesetzt. Die Abtrennung kann auch gemäß dem, in der DE-PS 32 11 014 beschriebenen Verfahren durch Partialkondensation erfolgen.

Nachteilig ist sowohl die Verunreinigung des Purgegases mit dem Waschmittel, welches nur in einer nachgeschalteten zusätzlichen Verfahrensstufe beseitigt werden kann als auch im Falle der Partialkondensation entsprechend DE-PS 32 11 041 die unzureichende Auskondensation der störenden Komponente. Die Beseitigung des verbleibenden Restgehaltes würde einen hohen Aufwand in einer nachfolgenden adsorptiven Reinigungsstufe erfordern.

Eine Reduzierung dieses Restgehaltes könnte durch die Zumischung von gasförmigen Komponenten des Purgegases zum auskondensierten Teil der störenden Komponente erfolgen. Damit würde jedoch sowohl diese verunreinigt als auch die Rückgewinnungsrate der Wertstoffe verringert und der notwendige Energieaufwand für den Prozeß erhöht.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu entwickeln, mit welchem eine Erhöhung der Rückgewinnungsrate der Wertstoffe aus den wasserstoffhaltigen Synthesegasen sowie eine Erhöhung der Reinheit der abgetrennten und damit rückgewonnenen störenden Komponente bei gleichzeitiger Verringerung der Kosten des aus beiden Rückgewinnungsverfahrensstufen bestehenden Gesamtverfahrens möglich ist.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe dadurch gelöst, indem die Überschußkälte der ersten Verfahrensstufe, der Hauptverfahrensstufe, in der die Rückgewinnung des Wertstoffes (zum Beispiel Wasserstoff) aus dem wasserstoffhaltigen Synthesepurgegas durch Partialkondensation erfolgt, für die zweite Verfahrensstufe, der Partialkondensation der störenden Komponente, genutzt wird. Dazu werden beide Partialkondensationsstufen über einen gemeinsamen Wärmeübertrager thermodynamisch gekoppelt. Diese Kopplung ist technisch am zweckmäßigsten durch den Einsatz von Plattenwärmeübertragern zu realisieren, wodurch eine Verringerung des Verfahrensdruckes erreicht wird.

Besonders vorteilhaft ist es, zur Erhöhung der Wertstoffausbeute und der Reinheit der zurückgewonnenen störenden Komponente, diese unter Vakuum zu verdampfen, um die notwendige tiefe Temperatur bei ihrer Verdampfung zu erreichen und die sonst notwendige Zumischung von gasförmigen Komponenten des Purgegases zu vermindern bzw. ganz auszuschließen.

Es ist außerdem von Vorteil zur weiteren Erhöhung der Wertstoffausbeute die Druckdifferenz, gegeben

durch den Druck des Purgegases der Synthese und dem durch die Ausrüstung bedingten Verfahrensdruck der Partialkondensation, zur Verdichtung von Produktentspannungsgasen auf den Betriebsdruck der Partialkondensation, vorzugsweise in einem Strahlenverdichter, zu nutzen.

In einer weiteren Ausgestaltung des Erfindungsgedankens erfolgt die Anwendung der Verdampfung der rückgewonnenen störenden Komponente unter Vakuum auch bei einem Partialkondensationsverfahren zur Abtrennung der störenden Komponente, bei dem das Purgegas mit dem Druck aus der Synthese in den Wärmeübertrager der Partialkondensationsstufe eintritt und erst nach Abscheidung der störenden Komponente vor dessen Eintritt in den Wärmeübertrager auf den Verfahrensdruck der Rückgewinnung des Wasserstoffes aus dem Purgegas durch Partialkondensation gedrosselt wird.

Die Partialkondensationsstufen werden in einem gemeinsamen Isolierraum, genannt Coldbox, untergebracht.

Die Vorteile der beschriebenen erfinderischen Lösung bestehen darin, daß durch die Kopplung beider Verfahrensstufen der Partialkondensation (Partialkondensation der störenden Komponente und der Wasserstoffrückgewinnung durch Partialkondensation) der Rückgewinnungsgrad des Wasserstoffes sowie die Reinheit der rückgewonnenen störenden Komponente bei gleichzeitiger Verringerung der Gestehungskosten für die Produkte erhöht werden kann.

Die vorgenannten Vorteile vergrößern sich durch die Anwendung der Verdampfung der störenden Komponente unter Vakuum und die Nutzung der zur Verfügung stehenden Druckdifferenz zwischen Purgegasdruck am Austritt aus der Synthese und dem Verfahrensdruck der Partialkondensation zur Verdichtung von Produktentspannungsphasen auf den Verfahrensdruck der Partialkondensation.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Beispielen für die Rückgewinnung von Ammoniak und Wasserstoff aus dem Purgegas der Ammoniaksynthese näher erläutert werden.

#### Beispiel 1

Die Ausführung wird anhand der Fig. 1 erläutert.

Das ammoniakbeladene Purgegas, bestehend aus den Gaskomponenten, die aus einem nicht in der Zeichnung dargestellten Ammoniaksyntheseprozess resultieren, wird über die Armatur 1 auf den zulässigen, durch die Ausrüstung bedingten Betriebsdruck entspannt und tritt über die Leitung 2 in den Wärmeübertrager 3 ein. Dort wird es bis nahe an den Tripelpunkt abgekühlt und über Leitung 4 dem Abscheider 5 zugeführt. In ihm erfolgt die Trennung des verflüssigten Ammoniaks vom Purgegas. Über Leitung 6, Drosselarmatur 7 und Leitung 8 gelangt das Ammoniak im teilverdampften Zustand zum Wärmeübertrager 3, in dem es verdampft und bis nahe an die Eintrittstemperatur des eintretenden ammoniakbeladenen Purgegases angewärmt wird.

Um negative Temperaturdifferenzen im Wärmeübertrager bei der Verdampfung des Ammoniaks zu vermeiden, wird die Verdampfung des Ammoniaks im Vakuumgebiet durchgeführt, d. h. das aus dem Wärmeübertrager 3 über Leitung 9 austretende Ammoniak wird im

Vakuumverdichter 10 auf einen Druck gefördert, der die Weiterverdichtung des an der Anlagengrenze zur Verfügung gestellten Ammoniaks 11 im nicht in der Zeichnung dargestellten Ammoniakverdichter der Ammoniaksynthese ermöglicht.

Das aus dem Abscheider 5 austretende Purgegas 12 mit einem geringen Restgehalt an Ammoniak wird im Wärmeübertrager 3 angewärmt und über Leitung 13 der Adsorption 14 zugeführt, in der die Ammoniakspuren entfernt werden. Das ammoniakfreie Purgegas 15 wird im Wärmeübertrager 3 auf eine Temperatur dicht oberhalb des Tripelpunktes des Ammoniaks abgekühlt und über Leitung 10 dem Wärmeübertrager 17 zugeführt, aus dem es teilverflüssigt über Leitung 18 austritt. Im Abscheider 19 erfolgt die Phasentrennung; das wasserstoffangereicherte Gas wird über die Drosselarmatur 20, die wasserstoffangereicherte Flüssigkeit über Drosselarmatur 21 auf die durch die Ammoniaksynthese vorgegebenen Drücke entspannt. Dadurch erreicht man in überraschender Weise eine Temperaturabsenkung, die so groß ist, daß nach dem Wärmetausch im Wärmeübertrager 17 die beiden Rückströme 22 und 23 vor Eintritt des Ammoniaks 11 in den Wärmeübertrager 3 eine solche Temperatur besitzen, daß neben der Abkühlung des ammoniakfreien Purgegases auch noch Kälte für den Prozeß der Ammoniakpartialkondensation zur Verfügung steht. Die Kopplung beider Prozesse am Wärmeübertrager 3 ermöglicht die technische Realisierung der Partialkondensation des Ammoniaks unter den Randbedingungen, daß das Ammoniak 11 rein gewonnen wird und das über Leitung 2 ammoniakbeladene sowie das durch Leitung 13 strömende noch mit Spuren von Ammoniak verunreinigte Purgegas 13 mit nur durch am Druckverlust in den Apparaten bedingten Druckunterschied betrieben werden kann. Das Wasserstoffprodukt 24 und das Restgas stehen mit einer Temperatur geringfügig unter der Eintrittstemperatur des in Leitung 2 befindlichen mit Ammoniak beladenen Purgegases und den durch die Synthese bedingten Drücken am Austritt aus dem Wärmeübertrager 3 zur Verfügung.

#### Beispiel 2

Die Ausführung wird anhand der Fig. 2 erläutert.

Bedingt durch den zulässigen Betriebsdruck der eingesetzten Plattenwärmeübertrager und dem durch die Ammoniaksynthese vorgegebenen Druck des ammoniakbeladenen Purgegases steht eine Druckdifferenz zur Verfügung, die im Beispiel 1 über eine Drosselarmatur 1 abgebaut wurde. Diese Druckdifferenz kann dazu genutzt werden, daß ein Teil des in der Ammoniaksynthese anfallenden Produktentspannungsgases in einem Strahlverdichter 26, in dem das ammoniakbeladene Purgegas als Treibgas dient, auf den Betriebsdruck der Ammoniakpartialkondensation verdichtet wird. Damit erhöht sich die Menge des rückgewonnenen Ammoniaks und Wasserstoffs. Wie im Beispiel 1 wird das beim Verfahrensdruck vorliegende ammoniakbeladene Purgegas 2 im Wärmeübertrager 3 bis dicht an die Temperatur des Tripelpunktes des Ammoniaks abgekühlt und über Leitung 4 in den Abscheider 5 geleitet und der Phasentrennung unterzogen. Das anfallende flüssige Ammoniak wird über Leitung 6 geleitet und in der Drosselarmatur 7 auf einen Druck entspannt, der die Direktansaugung des Ammoniakproduktes durch den Ammoniakverdichter in der Synthese gestattet. Um negative Temperaturdifferenzen im Wärmeübertrager 3 bei der Ver-

dampfung des Ammoniaks zu vermeiden, ist es erforderlich, dem reinen Ammoniak aus Leitung 8 über die Drosselarmatur 27 gasförmige Komponenten über Leitung 28 zuzumischen, so daß das Ammoniak im Wärmeübertrager 3 unter seinem Partialdruck verdampft und nach dem Wärmeübertrager 3 als gasförmiges, verunreinigtes Ammoniak 11 ansteht. Bedingt durch die Lage des Tripelpunktes des Ammoniaks kommen für die Zumischung über die Drosselarmatur 10 nur Teilmengen der Stoffströme 4, 12, 16, 22, 23 in Frage, die am kalten Ende des Wärmeübertragers 3 anstehen, wobei aus Gründen der Steigerung der Wasserstoffausbeute die Zumischung eines Teilstromes des Restgases 23 zweckmäßig ist.

Die weitere Prozeßführung zur Rückgewinnung des Wasserstoffes aus dem Purgegas 12 geschieht wie im Beispiel 1 beschrieben. Die Kopplung bei der Partialkondensationsstufen über den Wärmeübertrager 3 dient hier dazu, unter den gegebenen Randbedingungen (Druckdifferenz des Purgegases bei 2 und 13 nur durch den Druckabfall in den Ausrüstungen bedingt) die Verunreinigung des Ammoniaks durch die Zumischung über die Drosselarmatur 9 so gering wie möglich zu halten.

#### Beispiel 3

Die Ausführung wird anhand der Fig. 3 erläutert.

Um den Aufwand zur Vakuumerzeugung in Grenzen zu halten und eine optimale Prozeßführung bei unterschiedlichen Ammoniak gehalten im Purgegas 2 zu gewährleisten, wird hierbei eine Kombination von Vakuumverdichter und Zumischung zum Ammoniak angewendet. Dabei erfolgt die Prozeßführung bezüglich des ammoniakbeladenen Purgegases wie im Beispiel 1.

Der Unterschied besteht darin, daß zur Erreichung der notwendigen positiven Temperaturdifferenz bei der Verdampfung des Ammoniaks ein Saugdruck des Vakuumverdichters 10 realisiert wird, der technisch einfach beherrschbar ist und die noch erforderliche Absenkung der Verdampfungstemperatur des Ammoniaks durch Zumischung entsprechend Beispiel 2 über die Drosselarmatur 9 erfolgt, wobei auch hier Teilströme von 4, 12, 16, 22, 23 einsetzbar sind, vorzugsweise jedoch ein Teil des Restgases einzusetzen ist.

Das verunreinigte Ammoniak 11 steht am Ausgang des Vakuumverdichters 10 mit einem Druck zur Verfügung, der seine Weiterverdichtung im Ammoniakverdichter der nicht in der Fig. 3 dargestellten Synthese ermöglicht. Die Abgabedrucke des Wasserstoffproduktes 24 und des Restgases 26 sind durch die Synthese bestimmt. Die Prozeßführung zur Rückgewinnung des Wasserstoffs aus dem Purgegas 12 geschieht ebenfalls so, wie im Beispiel 1 beschrieben.

Die Kopplung beider Partialkondensationsstufen über den Wärmeübertrager 3 dient auch hier dazu, unter den vorgegebenen Randbedingungen (Druckdifferenz des Purgegases bei 2 und 3 nur durch den Druckabfall in den Ausrüstungen bedingt, Einsatz von Plattenwärmeübertragers) die Verunreinigung im Ammoniak so klein wie möglich zu halten.

#### Beispiel 4

Die Ausführung wird anhand der Fig. 4 erläutert.

Das ammoniakbeladene Purgegas wird über Leitung 2 mit dem hohen, durch die Synthese bestimmten Druck im Wärmeübertrager 3 bis dicht an den Tripelpunkt des



Ammoniaks abgekühlt. Im Abscheider 5 erfolgt die Abscheidung des flüssigen Ammoniaks. Das entsprechend dem Gleichgewichtszustand noch mit einem Restanteil Ammoniak beladene Purgegas 29 wird in der Drosselarmatur 30 auf den Verfahrensdruck der anschließenden nicht in Fig. 4 dargestellten Wasserstoffrückgewinnungsanlage entspannt. Die dabei auftretende Temperaturabsenkung stellt die Haupttriebkraft des Prozesses dar. Das entspannte Purgegas 12 und das in der Drosselarmatur 7 entspannte Ammoniak 8 wird in den Wärmeübertrager 3 zurückgeführt. Zur Gewährleistung positiver Temperaturdifferenzen bei der Verdampfung des Ammoniaks im Wärmeübertrager 3 ist es vorgesehen, daß diese Verdampfung im Vakuumgebiet erfolgt. Der Erzeugung des Vakuums dient der Vakuumverdichter 10, der die Einstellung des erforderlichen Vakuums ermöglicht und das reine Ammoniak auf einen solchen Druck verdichtet, damit die Weiterverdichtung im nichtdargestellten Ammoniakverdichter der Synthese stattfinden kann.

Das vorstehend beschriebene Verfahren ist analog anwendbar für die Gewinnung oder Abtrennung anderer höher siedender Komponenten, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Kohlendioxid oder Stoffe mit ähnlich liegenden Tripelpunkten.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung gasförmiger Komponenten aus wasserstoffhaltigen Synthesepurgegasen, insbesondere von Ammoniak aus dem Purgegas der Ammoniaksynthese, die den nachfolgenden Wertstoffrückgewinnungsprozeß, beispielsweise den der Rückgewinnung von Wasserstoff stören, indem die Abtrennung der störenden Komponente durch Partialkondensation bei einer Temperatur nahe ihrer Tripelpunkttemperatur erfolgt, dadurch gekennzeichnet, daß sowohl die Rückgewinnung des Wertstoffes in einer ersten Verfahrensstufe als auch die Abtrennung der störenden Komponente in einer zweiten Verfahrensstufe mittels Partialkondensation erfolgen, beide Verfahrensstufen über einen gemeinsamen Wärmeübertrager thermodynamisch gekoppelt werden und dabei die Überschußkälte der ersten Stufe für jene der zweiten Stufe verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die bei der Partialkondensation erfolgende Verdampfung der störenden Komponente unter Vakuum erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß die zur Verfügung stehende Druckdifferenz zwischen dem Purgegasdruck am Austritt aus der Synthese und dem herrschenden Verfahrensdruck der Partialkondensation der störenden Komponente zur Verdichtung von Produktentspannungsgasen auf den Verfahrensdruck der Partialkondensation verwendet wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß als gemeinsamer Wärmeübertrager für beide Verfahrensstufen ein Plattenwärmeübertrager verwendet wird.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

Fig.1

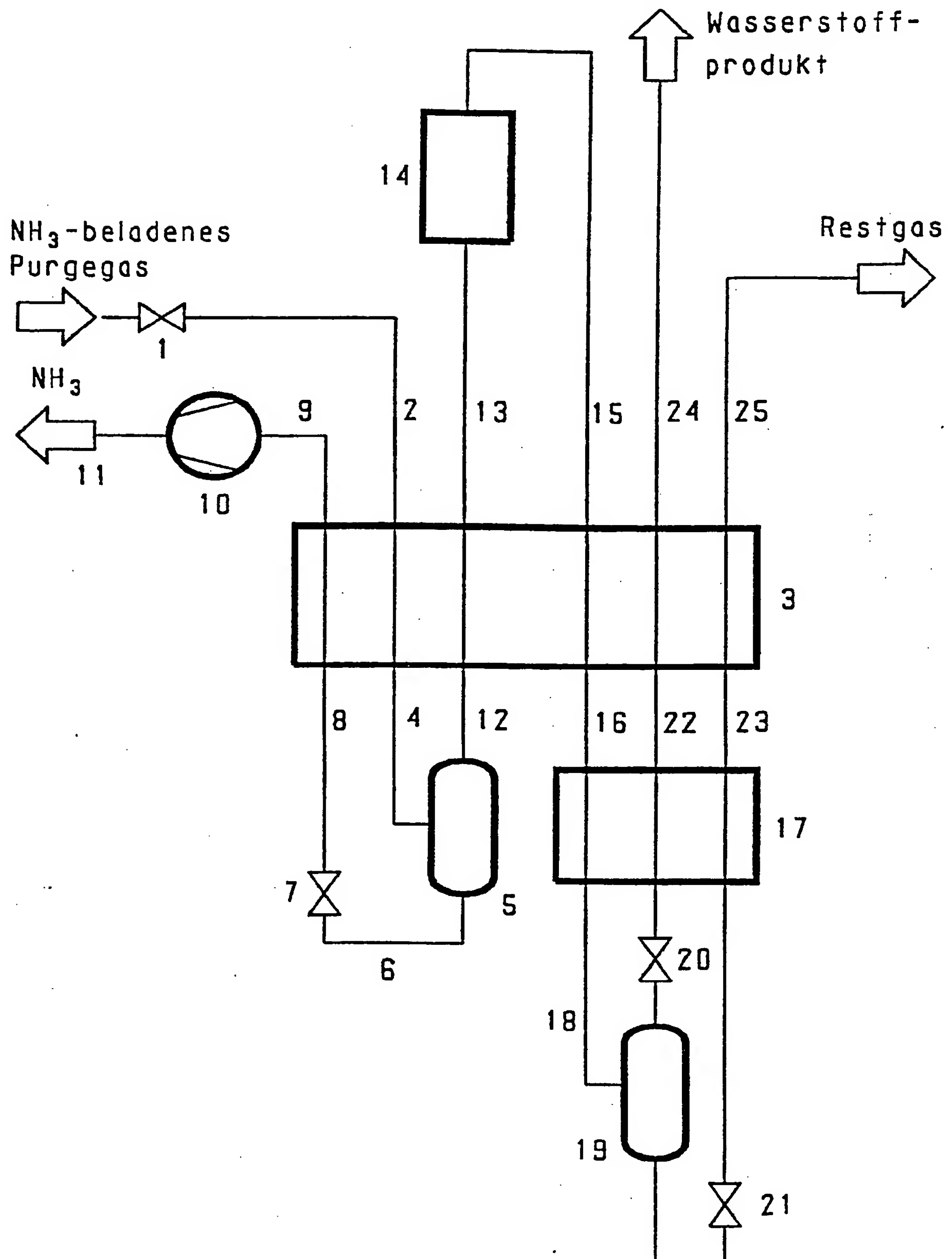


Fig.2

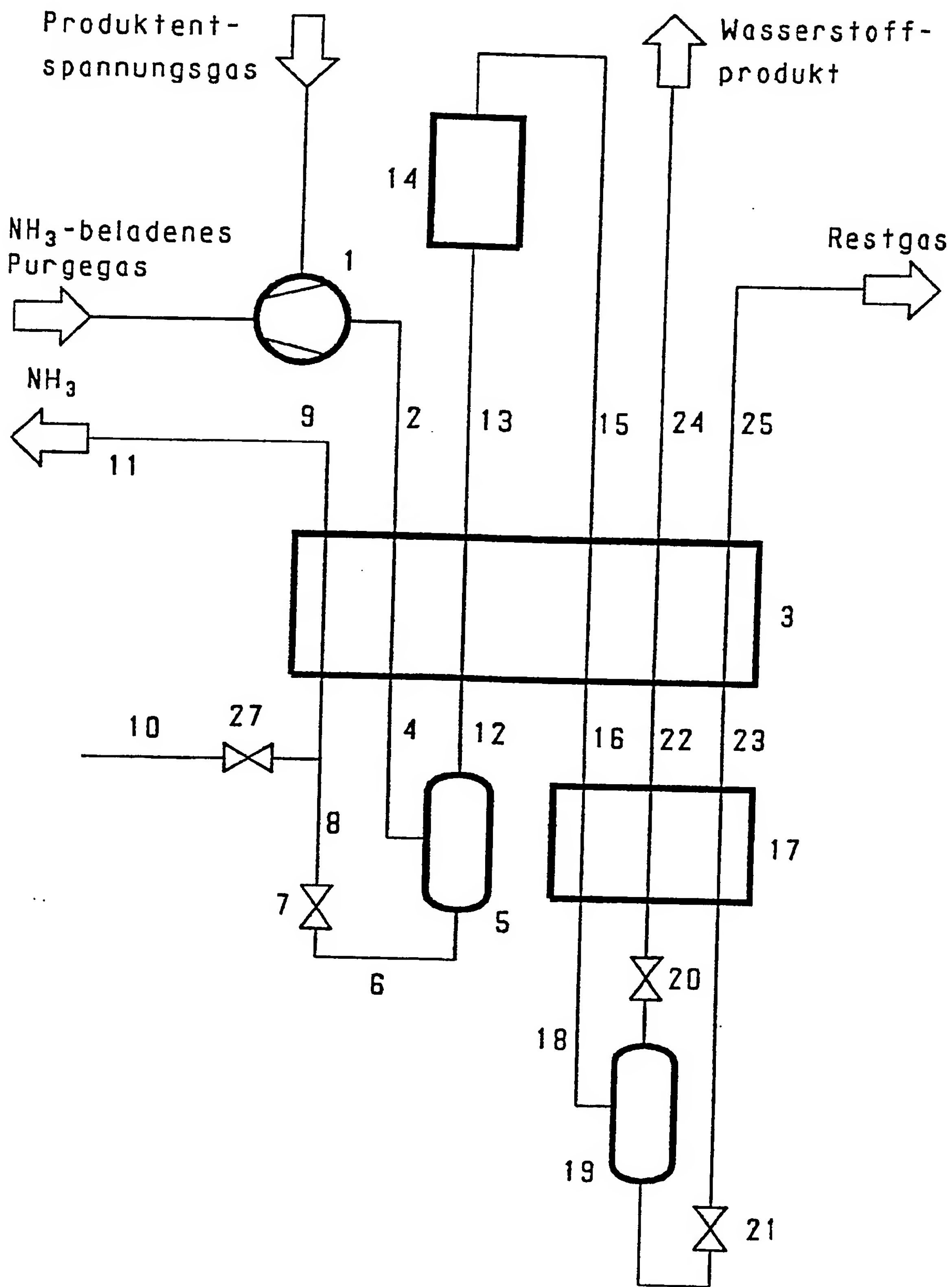


Fig.3

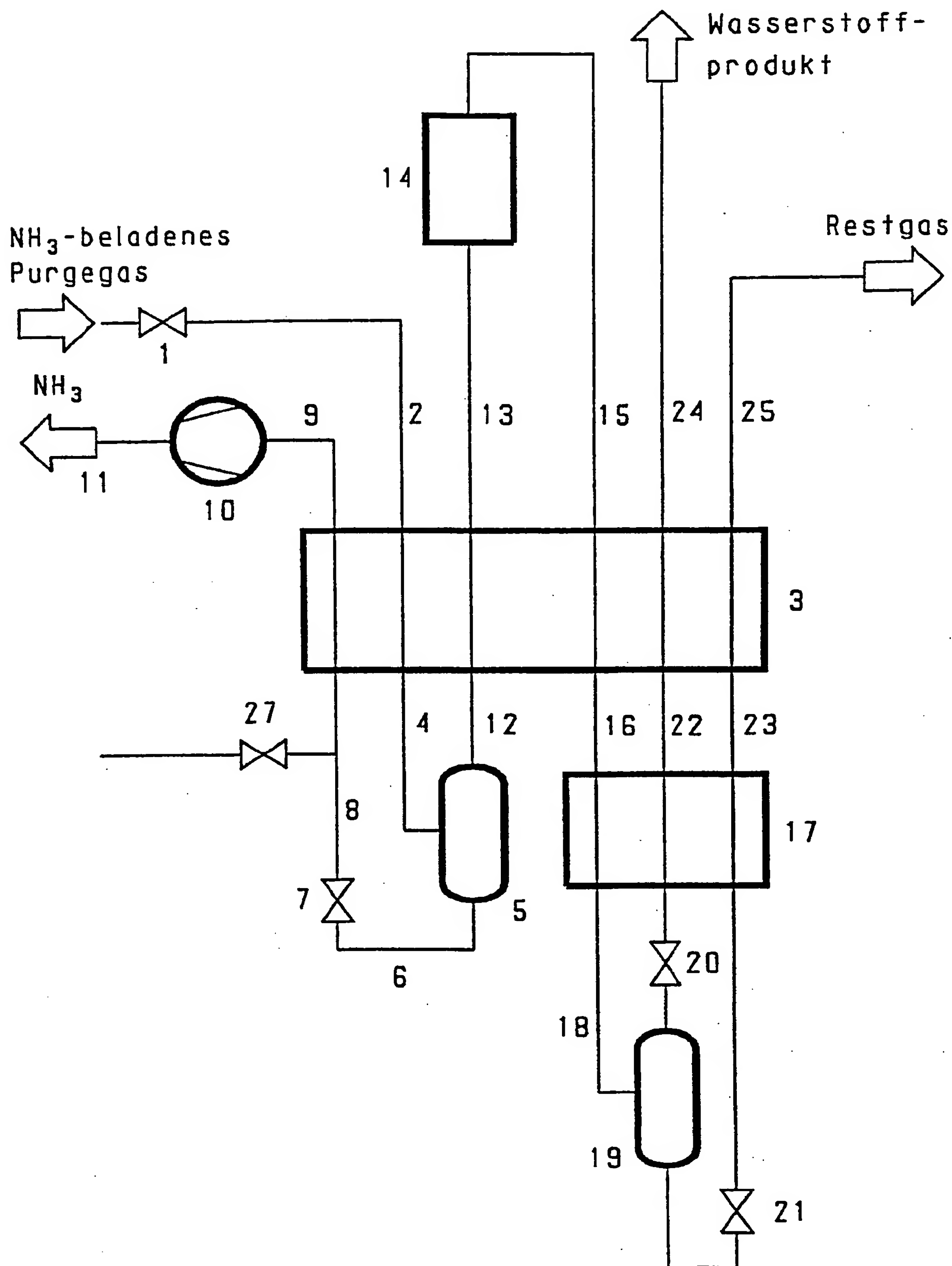


Fig.4

